

ENERGY RAY CURING EPOXYACRYLATE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP9087346
Publication date: 1997-03-31
Inventor(s): ICHINOSE EIJU; ABE YOICHI; YAMASHINA YOZO; SAKAKIBARA SHIGERU; ISHIKAWA HIDENORI
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC
Requested Patent: ☒ JP9087346
Application Number: JP19950239804 19950919
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F299/02; C08G59/17
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an energy ray curing epoxyacrylate resin having a high sensitivity and a superior stability at the time of solvent drying, electric property and durability during plating, which are useful for a photopolymerizing resin such as a solder-resist.

SOLUTION: This resin composition contains an acid pendant type epoxyacrylate resin which has a total acid value of 30-150KOH-mg/g (per solid) and consists of one or more of (a) a high acid value acid pendant type epoxyacrylate resin which is obtained by making 1 mole of hydroxyl group of an epoxyacrylate resin obtained by making an epoxy resin having 2 or more epoxy groups in 1 molecule react with an unsaturated monobasic acid react with 0.4-1.0 mole of a polybasic acid anhydride and one or more of (b) a low acid value acid pendant type epoxyacrylate resin which is obtained by making 1 mole of hydroxyl group of an epoxyacrylate resin obtained by making an epoxy resin having 2 or more epoxy groups in 1 molecule react with an unsaturated monobasic acid react with less than 0.4 mole of a monobasic acid anhydride.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87346

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/02	MR V		C 0 8 F 299/02	MR V
C 0 8 G 59/17	NHG		C 0 8 G 59/17	NHG

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-239804	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月19日	(72) 発明者	一ノ瀬 栄寿 千葉県市原市辰巳台東4-4
		(72) 発明者	阿部 庸一 千葉県市原市君塚5-23-8
		(72) 発明者	山科 洋三 千葉県市原市辰巳台東4-4
		(72) 発明者	榊原 茂 千葉県市原市青葉台4-9-6
		(72) 発明者	石川 英宣 千葉県市原市若宮6-5-4
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ソルダーレジスト等の光重合性樹脂に有用な、高感度、溶剤乾燥時における安定性、電気特性、耐メッキ性に優れた、エネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物。

【解決手段】 一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂の水酸基1モル当たり0.4～1.0モルの多塩基酸無水物を反応させて得られる高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)の一種以上と、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂の水酸基1モル当たり0.4モル未満の二塩基酸無水物を反応させて得られる低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(b)の一種以上とから成る、酸価の総計が30～150KOH-mg/g(固形分当たり)である酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂を含有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポシアクリレート樹脂の水酸基1モル当たり0.4～1.0モルの多塩基酸無水物を反応させて得られる高酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(a)の一種以上と、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポシアクリレート樹脂の水酸基1モル当たり0.4モル未満の二塩基酸無水物を反応させて得られる低酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(b)の一種以上とから成る、酸価の総計が30～150KOH-mg/g(固形分当たり)である酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂を含有するエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物。

【請求項2】 高酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(a)と低酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(b)の重量比が、b/aが0.1～2.0である請求項1記載のエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物。

【請求項3】 一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポシアクリレート樹脂の水酸基1モル当たり0.4～1.0モルの多塩基酸無水物を反応させて得られる高酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(a)の一種以上と、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポシアクリレート樹脂の一種以上とから成る、酸価が30～150KOH-mg/g(固形分当たり)である酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂を含有するエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物。

【請求項4】 高酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(a)又は低酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(b)が、エポシアクリレート樹脂の水酸基に、一分子中に(メタ)アクリレート基とイソシアネート基を有する化合物(c)と多塩基酸無水物とを反応させて得られるウレタン結合を有する樹脂であることを特徴とする特許請求項1または2に記載のエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物。

【請求項5】 高酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(a)又は低酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(b)が、エポシアクリレート樹脂の水酸基1.0モル当たり、一分子中に0.05～1.0当量のイソシアネート基と(メタ)アクリレート基とを有する化合物(c)を反応させて得られるウレタン結合を有する樹脂であることを特徴とする特許請求項1または2に記載のエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物。

【請求項6】 高酸価酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂(a)又はエポシアクリレート樹脂が、樹脂

の水酸基1.0モル当たり、一分子中に0.05～1.0当量のイソシアネート基と(メタ)アクリレート基とを有する化合物(c)とかかる水酸基とを反応させて得られるウレタン結合を有する樹脂であることを特徴とする特許請求項3記載のエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物。

【請求項7】 一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポシアクリレート樹脂が、一分子中にエポキシ基2個以上有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸及び無水(メタ)アクリル酸とを反応させて得られることを特徴とする特許請求項1～6のいずれか一つに記載のエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物に関し、より詳しくは、紫外線、電子線等の活性エネルギー線に対する硬化性に優れ、アルカリ水溶液で現像可能で、硬化膜の耐熱性、硬度、電気特性に優れ、カラーフィルター層や電子デバイスの保護膜、印刷配線基板用ソルダーレジスト等の永久保護マスク、配線基板の絶縁層等の用途に適するエネルギー線硬化型エポシアクリレート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】不飽和エポキシエステル樹脂はエポシアクリレートおよびビニルエステルとも呼ばれ、耐熱性、耐薬品性、耐水性、密着性、機械特性が他のアクリルオリゴマー類に比べ優れるため、各種コーティング材料、構造材料、配線基盤のソルダーレジスト用としてとて広く用いられている。

【0003】特にソルダーレジストに関しては、基板情報量の増加につれてパターン細密化が囑望されており、写真製版法によるソルダーレジストが用いられており、手法としては、未露光部インキを溶剤や希アルカリ液で現像する方法があるが、コストや溶剤の公害問題で、希アルカリ液現像型が主流となっている。

【0004】これら希アルカリ現像型ソルダーレジストとしては、エポシアクリレート樹脂の水酸基に酸無水物を反応させてカルボキシル基をペンダント化させた、いわゆる酸ペンダント型エポシアクリレート樹脂が主成分であり、この樹脂の製法やそれを利用した塗装方法は、特開昭61-243869や特開昭63-258975号公報等に記載されている。

【0005】しかしながら剛直なノボラックエポキシ化合物に(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸を反応させるエポシアクリレートでは、感度が低く、長い露光時間が必要となり、作業性が低下するばかりか、露光時の温度上昇によりフォトマスクが損傷するなどの欠点があった。

【0006】高感度化の手法としては、ペンタエリスルトールトリアクリレートやジペンタエリスルトールヘキサクリレート等の多官能アクリレートを組成物中に配合する手段がとられているが、多量に混合した場合は、仮乾燥後のタックがでてしまい、作業性が悪くなるばかりかフォトマスクを損傷する原因となるため、使用においては、限定がある。

【0007】ソルダーレジスト硬化皮膜の耐水性や電気的特性を向上させる目的で、インキ中にカルボキシル基を封鎖するエポキシ樹脂を配合し、紫外線照射時の幅射熱を利用するか、又は120～130℃で後加熱することで架橋密度を向上させ強靱な皮膜を形成する方法がとられている。

【0008】酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂にエポキシ樹脂を配合してインキや塗料に用いる場合、エポキシ基とカルボキシル基が反応し、経時的に増粘したりゲル化に至るといった欠点がある。

【0009】また通常配合されるインキは、作業性の面から、溶剤又は必要に応じ少量のアクリルモノマーが配合されており、ネガフィルムによるパターン化前に塗布したインキを70～80℃雰囲気下で加熱して溶剤を揮散、除去した後、露光によるパターン化の工程がとられるが、この工程で上記したカルボキシル基とエポキシ基の反応が一部進行すると、露光後の現像が不十分になる場合が多く、配合や溶剤除去の温度及び時間等に制約が多いという難点があった。よって、こうした組成物としてのライフあるいは、仮乾燥時の現像ライフが長い組成物が望まれている。

【0010】現在この紫外線硬化型樹脂が用いられている用途分野は、ラジオ、ビデオ、テレビ、コンピューター、制御機器等の屋外使用や車両等への搭載により、使用環境が過酷な条件となっている。よって永久保護マスクとして、これまで要求されていない高電気絶縁性、高感度、耐メッキ性など高い性能が要求されており、現在の組成では制限があった。

【0011】こうした、問題点の克服として、ライフの向上においては、種々のエポキシアクリレート合成時の触媒やエポキシアクリレート樹脂構造の研究がなされている。例えば、特公平6-23233号公報には、酸ペンダント型エポキシアクリレートの製造においてエステル化触媒として有機酸の金属塩を使用することが提案されているが、該樹脂の感度、電気特性、耐メッキ性、等の性能は、従来から用いられてきた触媒で得られた樹脂と、殆ど差がみられていない。

【0012】又、特開平3-100009号公報でも、特殊なエポキシ化合物を用いた酸ペンダント型エポキシアクリレートのソルダーレジストインキ組成物が提案されているが、感度、電気特性、耐メッキ性等の性能は従来の樹脂と殆ど差が見られない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ソルダーレジスト等の光重合性樹脂に有用な、高感度、溶剤乾燥時における安定性、電気特性、耐メッキ性に優れた、エネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高感度化、溶剤分除去乾燥時に於ける現像精度、現像化安定性、高感度、耐メッキ性、電気絶縁性について鋭意研究を重ねた結果、一分子中にエポキシ基2個以上有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂の水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られる酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂の酸価が異なる樹脂を2種類以上混合して得られる樹脂を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物が、上述の課題が解決されることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0015】

【発明の実施の形態】即ち本発明は、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂の水酸基1.0モルあたり0.4～1.0モルの多塩基酸無水物を反応させて得られる高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)の一種以上と、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂の水酸基1.0モルあたり0.4モル未満の二塩基酸無水物を反応させて得られる低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(b)の一種以上とから成る、酸価の総計が30～150KOH-mg/g(固形分当たり)である酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂を必須の構成成分として含有するエネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物である。

【0016】また本発明は、高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)と低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(b)の重量比が、b/aが0.1～2.0である請求項1記載のエネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物である。

【0017】また本発明は、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂の水酸基1.0モルあたり0.4～1.0モルの多塩基酸無水物を反応させて得られる高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)の一種以上と、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂の一種以上とから成る、酸価が30～150KOH-mg/g(固形分当たり)である酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂を必須の構成成分として含有するエネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物である。

【0018】また本発明は、高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)又は低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(b)が、エポキシアクリレート樹脂の水酸基に、一分子中に(メタ)アクリレート基とイソシアネート基を有する化合物(c)と多塩基酸無水物とを反応させて得られるウレタン結合を有する樹脂であることを特徴とするエネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物である。

【0019】また本発明は、高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)又は低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(b)が、エポキシアクリレート樹脂の水酸基1.0モル当たり、一分子中に0.05~1.0当量のイソシアネート基と(メタ)アクリレート基とを有する化合物(c)を反応させて得られるウレタン結合を有する樹脂であることを特徴とするエネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物である。

【0020】又本発明は、高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)又はエポキシアクリレート樹脂が、樹脂の水酸基1.0モル当たり、一分子中に0.05~1.0当量のイソシアネート基と(メタ)アクリレート基とを有する化合物(c)とかかる水酸基とを反応させて得られるウレタン結合を有する樹脂であることを特徴とするエネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物である。

【0021】また本発明は、一分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂が、一分子中にエポキシ基2個以上有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸及び無水(メタ)アクリル酸とを反応させて得られることを特徴とする活性エネルギー線硬化型エポキシアクリレート樹脂組成物である。

【0022】本発明における一分子中に2個以上エポキシ基を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応は、エポキシ基1モルにたいして、不飽和一塩基酸は、0.2から1.2モルの範囲内、好ましくは、0.6から1.1モルの範囲にて合成することが望ましい。

【0023】その後、多塩基酸無水物により、かかるエポキシアクリレート樹脂中の水酸基に対して酸ペンダント型のエポキシアクリレートを合成するが、この時、水酸基の量に対して、相対的に多くの酸無水物を反応させた高酸価酸ペンダントエポキシアクリレート、相対的に少ない量の酸無水物を反応させたものを低酸価酸ペンダントエポキシアクリレートと定義する。

【0024】より具体的には、高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレートの酸価としては、固形分換算で、70KOH-mg/g~170KOH-mg/g、低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレートとしての酸価は、固形分換算で、0.0KOH-mg/g~60KOH-mg/gの範囲で使用可能であり、硬化性、物性面から、より好ましくは、高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレートの酸価としては、固形

分換算で、80KOH-mg/g~150KOH-mg/g、低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレートとしての酸価は、固形分換算で、0.0KOH-mg/g~50KOH-mg/gの範囲である。

【0025】本発明の1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型やフェノールノボラック型等各種ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂、さらに多価カルボン酸のグリシジルエステル型樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、及び脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートやその誘導体、ポリグリシジル(メタ)アクリレートやグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有不飽和モノマーと他の不飽和モノマーとの共重合体等が使用可能である。

【0026】特にエポキシ樹脂としては、耐熱性、硬度、仮乾燥後のタック性の面からノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、さらに数平均分子量が700から3000であり、かつ軟化点が30℃以上で120℃以下である樹脂1種以上からなることが望ましい。この時、高酸価または低酸価エポキシアクリレートに使用するエポキシ樹脂の分子量として、数平均分子量が700から3000が好ましい。

【0027】本発明に使用する不飽和一塩基酸としては、アクリル酸又はメタアクリル酸、およびこれらのダイマー及びトリマー酸、あるいは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物と多塩基性無水物とのハーフエステル化合物、あるいは、(メタ)アクリル酸とイプシロンカプロラク톤等の反応物もしくはこれらの混合物等使用可能である。

【0028】また上記不飽和一塩基酸とエポキシ基を反応させる際、不飽和一塩基酸中の一部を、無水(メタ)アクリル酸等の不飽和一塩基酸の無水物を併用することができる。無水(メタ)アクリル酸は、(メタ)アクリル酸のアシルハライドと(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩との反応、あるいは塩化チオニル、塩化ホスホリル等の脱水剤存在下により(メタ)アクリル酸から調整可能である。また、一部(メタ)アクリル酸のダイマー酸、トリマー酸、不飽和一塩基酸、飽和一塩基酸を併用して調整することも可能である。

【0029】こうした無水(メタ)アクリル酸等の不飽和一塩基酸の無水物を使用する場合、エポキシ基1モルにたいして2モルの不飽和一塩基酸が反応することになる為、高酸価酸ペンダントエポキシアクリレートでは、0.1から0.6モルの範囲内で、低酸価酸ペンダントエポキシアクリレートでは、0.2から1.0モルの範囲内で反応することが好ましい。

【0030】エポキシ基と無水(メタ)アクリル酸および不飽和一塩基酸とのエステル化反応は、触媒、重合禁止剤や酸化防止剤等安定剤存在下で安定に合成される。エポキシエステル化触媒としては、トリエチルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、水酸化アンモニウム塩等の第四級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾールで代表されるイミダゾール化合物、ジエチルアミン塩酸塩、ジアザビスシクロウンデセン等の窒素化合物、トリフェニルフォスフィンに代表されるリン化合物等が使用できる。

【0031】重合禁止剤として例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ターシャリブチルハイドロキノン、2,6-ジターシャリブチル-4-メトキシフェノール、銅塩、フェノチアジン等使用可能である。

【0032】酸化防止剤として、例えば、亜リン酸、亜リン酸エステル類、亜リン酸ジエステル類等を用いてもよい。本発明に使用する多塩基酸無水物としては、飽和又は不飽和酸無水物、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、4-メチル-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ヘット酸、無水メチルナジック酸、無水イタコン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等使用可能である。

【0033】高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂は、エポキシアクリレートに含有される水酸基1モルにたいして0.4から1.0モルの前述の多塩基酸無水物を常温から130℃、好ましくは50～110℃で反応し、ペンダントエステル化することにより合成可能である。ここでエポキシアクリレートに含有される水酸基は、原料となるエポキシ樹脂に含まれる水酸基と不飽和一塩基酸の反応モル数の和となる。

【0034】また、低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂は、エポキシアクリレートに含有される水酸基1モルに対し0.0から0.4モル未満、好ましくは、0.0から0.2モル以下の前述の多塩基酸無水物を常温から130℃、好ましくは50～110℃で反応し、ペンダントエステル化することにより合成可能である。

【0035】ここで水酸基と多塩基酸無水物の反応終点は、赤外分光スペクトル 1770 cm^{-1} 及び 1850 cm^{-1} の酸無水物ピークが消失することで確認することが可能である。こうして製造された高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(a)と低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂(b)は、重量比でb/aが0.1～2.0の割合で成る組成が感度、現像性、物性の面から望ましい。

【0036】また、合成された樹脂の酸価としては、アルカリ水溶液にて現像できる酸価として、高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレートと低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレートからなる酸ペンダント型エポキシアクリレートとして30から150KOH-mg/g(固形分)、好ましくは、55から130KOH-mg/g(固形分)で調整することが好ましい。

【0037】エポキシアクリレートの水酸基にたいして、あるいは、酸ペンダント型エポキシアクリレートの水酸基に対して、イソシアネート基含有のアクリレート化合物(c)を反応させ、ウレタン結合により多官能化されたエポキシアクリレートにて感度、物性を改質することも可能である。かかる水酸基とイソシアネート基の反応は、感度の向上と反応、アプリケーション適性、現像溶解性の面から水酸基1モルに対してイソシアネート基0.05～0.9モル、好ましくは、0.05～0.5モルが適性の反応割合である。

【0038】かかるウレタンによる変性は、高酸価及び/または、低酸価のエポキシアクリレートに行う事が可能である。また、高酸価エポキシアクリレートと混合して使用するエポキシアクリレートにかかる変性を行う事も可能である。かかるイソシアネート基含有のアクリレート化合物としては、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネートアルキル(メタ)アクリレート等使用可能である。

【0039】また、こうしたイソシアネート基含有のアクリレート化合物(c)としては、末端にアクリレート基と水酸基とを有する化合物と分子中に2個以上イソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を反応することによっても合成可能である。

【0040】末端に重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート、

【0041】2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエ-カプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0042】また、ポリイソシアネートとしては、単独で使用しても、あるいはイソシアネート化せしめた形のポリイソシアネート、ビュレット化したポリイソシ

アネート、ポリオールとのアダクトしたポリイソシアネートなど使用でき、かかるイソシアネート化合物として代表的なもののみを例示するにとどめれば、トルレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き、各種の脂環式ジイソシアネート化合物；

【0043】またはヘキサメチレンジイソシアネートもしくはリンジイソシアネートの如き、各種の脂肪族ジイソシアネート化合物；水添キシリレンジイソシアネートもしくは、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート）の如き、各種の化合物などが挙げられる。

【0044】かかるイソシアネート基含有のアクリレート化合物と、エポキシアクリレートの水酸基の反応には、各種ウレタン化触媒を併用することも可能である。本発明の感光性樹脂組成物には、紫外線照射により硬化を行う際、光重合性開始剤、光増感剤を使用することができる。

【0045】用いられる重合性光開始剤としては、特に制限はなく、公知慣用の重合性光開始剤を用いることができるが、代表例を挙げれば、例えば4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エステル、アルコキシアセトフェノン、ベンゾフェノンおよびベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス（4-ジアルキルアミノフェニル）ケトン、ベンジルおよびベンジル誘導体、ベンゾインおよびベンゾイン誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、

【0046】2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパン-1,

【0047】アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノンのごときアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アルミアントラキノンのごときアントラキノン類、

【0048】2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントンのごときチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールのごときケタール類、またはキサントン類等がある。

【0049】光重合開始剤の使用量は、通常、酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂固形分100重量部に

対して0.2~30重量部、好ましくは2~20重量部の範囲である。かかる光重合開始剤は公知慣用の光重合促進剤の一種あるいは二種以上と組み合わせて用いることもできる。

【0050】本発明には、硬化膜の物性の改質、硬化性の改良、塗装適性の改質等の目的で光重合性モノマーを使用する事が出来る。用いられる光重合性モノマーは、特に制限はなく、公知慣用の光重合性ビニルモノマーを用いることができるが、代表的な例としては、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシジルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリロイルフォスフェート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、

【0051】エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、

【0052】トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、もしくは、トリス（2-アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、または上記アクリレートに対する各メタクリレート類、

【0053】多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノー、ジー、トリーまたはそれ以上のポリエステル、あるいはビスフェノールA型エポキシアクリレート、ノボラック型エポキシアクリレートまたはウレタンアクリレートのごとき、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマー類、オリゴマー類を用いてもよい。

【0054】本発明では、合成上の攪拌効率の向上や、アプリケーション適性の改良の為に有機溶剤も使用可能である。用いられる有機溶剤の代表的な例としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトールなどのブチルカルビトールなどのカルビトール類、

【0055】酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどの酢酸エステル類などがある。

【0056】上記のような光重合性ビニルモノマー及び／又は有機溶剤は単独又は2種以上の混合物として用い

られる。その使用量の好ましい範囲は、酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂100重量部に対して30～300重量部、更に好ましくは50～200重量部である。

【0057】更に、紫外線露光、現像後に酸ペンダント型エポキシアクリレートのカルボキシル基と反応しうるエポキシ基を有する化合物を添加することができる。かかるエポキシ樹脂は1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が好ましく、その代表的な例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂または脂環式エポキシ樹脂などの1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物などがある。

【0058】更に、これにあくまで本発明の効果を損ねない範囲で、反応促進のためのアミン化合物類、イミダゾール化合物類、ジアルキル尿素類、カルボン酸類、フェノール類、又はメチロール基含有化合物類などの公知のエポキシ硬化促進剤を少量併用し、塗膜を後加熱することにより、光硬化成分の重合促進ならびに、エポキシ化合物と酸ペンダント型エポキシアクリレートのカルボキシル基の反応及び、エポキシ化合物同士の反応を通して得られるレジスト被膜の諸物性を向上せしめることもできる。

【0059】1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物は単独または2種以上の混合物として用いられ、その好ましい使用範囲は、酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂100重量部に対して、30～300重量部、好ましくは30～300重量部、更に好ましくは50～200重量部である。

【0060】かくして得られる本発明の光硬化性樹脂組成物には、更に必要に応じて、硫酸バリウム、酸化ケイ素、タルク、クレイ、炭酸カルシウムなどの公知慣用の充填剤、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知慣用の着色用顔料、消泡剤、密着性付与剤類を加えてもよい。

【0061】本発明の光重合性樹脂組成物を、例えば、プリント配線基板上にスクリーン印刷法、ロールコート法あるいはカーテンコート法、スプレーコート法などにより全面に塗布し、活性エネルギー線を照射して必要部分を硬化後、希アルカリ水溶液で未露光部を溶かし去り、更に熱による後硬化を加えることにより、目的とする被膜を形成せしめることができる。本発明でいう活性エネルギー線とは、電子線、 α 線、 γ 線、X線、中性子線または、紫外線のごとき、電離放射線や光などを総称するものである。

【0062】本発明の光重合性樹脂組成物を硬化させるための照射光源として紫外線を使用する場合は、例え

ば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプまたはメタルハライドランプ等が適当であり、その他レーザー光線なども硬化用の活性エネルギー線として利用できる。

【0063】

【実施例】次に、本発明を実施例及び応用例により、一層具体的に説明するが、以下において、部、および%は特に断わりのない限り、全て重量基準であるものとする。また数平均分子量は、高速液体クロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算値として示した。

【0064】(合成例1) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート72.1部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂エピクロンN-695(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量216)216部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノ1.3部加えた後、アクリル酸72.4部、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行ない、酸価0.5KOH-mg/g(固形分換算:0.8KOH-mg/g)、エポキシ当量9200g/eqの樹脂を得た。これにエチルカルビトールアセテートの83.2部を添加し、エポキシアクリレート(b-1)を得た。

【0065】(合成例2) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート72.1部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂エピクロンN-695(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量216)216部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノ1.3部加えた後、アクリル酸72.4部、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行なった。この後、エチルカルビトールアセテート99.6部、テトラヒドロ無水フタル酸30.4部を加え90℃で5時間反応し、酸価22.9KOH-mg/g、(固形分換算:35.2KOH-mg/g)、エポキシ当量13800g/eqの低酸価エポキシアクリレート(b-2)を得た。

【0066】(合成例3) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート65.6部を入れ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(エピクロンN-770:大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量190)190部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノ1.3部加えた後、アクリル酸72.4部、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行ない、酸価0.2KOH-mg/g、(固形分換算:0.3KOH-mg/g)、エポキシ当量14000g/eqの樹脂を得た。さらにエチルカルビトールアセテートを75.3部添加し、エポキシアクリレート(b-3)

を得た。

【0067】(合成例4) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート78.9部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂エピクロンN-680(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量216)216部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノン1.3部加えた後、アクリル酸50.4部、無水(メタ)アクリル酸49.2部、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行ない、酸価5.1KOH-mg/g、(固形分換算:7.8KOH-mg/g)、エポキシ当量は、11200g/eqとなった。これにエチルカルビトールアセテートを90.5部添加し目的とするエポキシアクリレート(b-4)を得た。

【0068】(合成例5) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールトリアクリレート(水酸基価167KOH-mg/g)335部 イソホロンジイソシアネート222部、ハイドロキノン0.5部を仕込み、80℃にて8時間反応を行い、NCO%が7.5%のアクリレート基とイソシアネート基含有化合物(c-1)を得た。

【0069】次に、合成例1で得られた化合物b-1の443.7部、c-1の104部、エチルカルビトールアセテート56.0部を仕込み、80℃にて反応を10時間行い、赤外分光光度計にて、遊離イソシアネート基の吸収が消失したことを確認した後、テトラヒドロ無水フタル酸の15.2部を添加し、90℃にて8時間反応を行った。こうして酸価9.1KOH-mg/g、(固形分換算:14.0KOH-mg/g)、エポキシ当量24000g/eqの低酸価エポキシアクリレート(b-5)を得た。

【0070】(合成例6) 合成例4で得られたエポキシアクリレート(b-4)485部にテトラヒドロ無水フタル酸30.4部とエチルカルビトールアセテート12.4部を加え90℃で5時間反応し、酸価23.1KOH-mg/g、(固形分換算:35.5KOH-mg/g)、エポキシ当量23800g/eqの低酸価エポキシアクリレート(b-6)を得た。

【0071】(合成例7) 合成例4で得られたエポキシアクリレート(b-4)485部に、前述合成例5で得られたアクリレート基とイソシアネート基含有化合物(c-1)の55.7部を仕込み85℃にて6時間反応を行った。さらにテトラヒドロ無水フタル酸30.4部とエチルカルビトールアセテート46.4部を加え90℃で5時間反応し、酸価18.2KOH-mg/g、(固形分換算:28.0KOH-mg/g)、エポキシ当量23800g/eqの低酸価エポキシアクリレート(b-7)を得た。

【0072】(合成例8) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例1でえられたエポキシ

アクリレート樹脂b-1の443.7部とエチルカルビトールアセテートの81.8部とテトラヒドロ無水フタル酸の15.2部を仕込み、90℃にて8時間反応を行った。こうして酸価83.0KOH-mg/g、(固形分換算:127.7KOH-mg/g)、エポキシ当量47000g/eqの高酸価エポキシアクリレート(a-1)を得た。

【0073】(合成例9) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート71.5部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂エピクロンN-673(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量214)214部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノン1.3部加えた後、アクリル酸72.4部、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行なった。その後ヘキサヒドロ無水フタル酸の136.8部とエチルカルビトールアセテート156.2部を仕込み、温度90℃にて8時間反応を行い、酸価77KOH-mg/g、(固形分換算:118.5KOH-mg/g)、エポキシ当量29900g/eqの高酸価エポキシアクリレート(a-2)を得た。

【0074】(合成例10) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート65.6部を入れ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 エピクロンN-770(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量190)190部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノン1.3部加えた後、アクリル酸72.4部、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行なった。その後テトラヒドロ無水フタル酸の136.8部とエチルカルビトールアセテート149.4部を仕込み、温度90℃にて8時間反応を行い、酸価82.2KOH-mg/g、(固形分換算:126.5KOH-mg/g)、エポキシ当量32000g/eqの高酸価エポキシアクリレート(a-3)を得た。

【0075】(合成例11) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例1でえられたエポキシアクリレート樹脂b-1の443.7部とエチルカルビトールアセテートの95.5部と前述合成例で得られたアクリレート基とイソシアネート基含有化合物(c-1)の55.7部を仕込み85℃にて6時間反応を行った。さらに、テトラヒドロ無水フタル酸の106.4部を仕込み、90℃にて8時間反応を行った。こうして酸価64.0KOH-mg/g、(固形分換算:98.5KOH-mg/g)、エポキシ当量47000g/eqの高酸価エポキシアクリレート(a-4)を得た。

【0076】(合成例12) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート74.1部を入れ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂エピクロンN-680(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量216)216部を溶解し、熱

重合禁止剤としてハイドロキノン1.3部加えた後、アクリル酸65.1部、無水メタクリル酸15.4部を仕込み、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行なった。その後テトラヒドロ無水フタル酸の136.8部とエチルカルビトールアセテート159.2部を仕込み、温度90℃にて8時間反応を行い、酸価75.9 KOH-mg/g、(固形分換算: 116.8 KOH-mg/g)、エポキシ当量42000 g/e qの高酸価エポキシアクリレート(a-5)を得た。

【0077】(合成例13) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート74.1部を入れ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エピクロンN-680(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量216)216部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノン1.3部加えた後、アクリル酸65.1部、無水メタクリル酸15.4部を仕込み、トリフェニルフォスフィン5部を添加し空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行なった。

【0078】その後、合成例5にて 合成されたc-1の27部を仕込み、80℃にて5時間反応を行った。その後テトラヒドロ無水フタル酸の121.6部とエチルカルビトールアセテート165.4部を仕込み、温度90℃にて8時間反応を行い、酸価65.9 KOH-mg/g、(固形分換算: 101.4 KOH-mg/g)、エポキシ当量49000 g/e qの高酸価エポキシアクリレート(a-6)を得た。

【0079】(比較合成例1) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート72.1部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エピクロンN-695(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量216)216部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノン1.3部加えた後、アクリル酸72.4部、トリフェニルフォスフィン 5部を添加し、空気を吹き込みながら、120℃でエステル化反応を行なった。

【0080】この時、系の酸価は、0.5 KOH-mg/g、エポキシ当量は、12500 g/e qであった。その後、エチルカルビトールアセテート128部、テトラヒドロ無水フタル酸 83.6部を加え90℃で5時間反応し、比較対照用酸ペンダント型エポキシアクリレート(x-1)を得た。系の酸価は、55 KOH-mg/g(固形分計算84.6 KOH-mg/g)、エポキシ当量は、28000 g/e qであった。

【0081】(比較合成例2) 温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート65.6部を入れ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 エピクロンN-740(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量190)190部を溶解し、熱重合禁止剤としてハイドロキノン1.3部加えた後、アクリル酸72.4部、トリフェニルフォスフィン5部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で12時間エステル化反応を行なった。その後テトラヒドロ無水フタル酸の76部とエチルカルビトールアセテート116.6部を仕込み、温度90℃で8時間反応を行い、酸価54 KOH-mg/g、(固形分換算: 83.1 KOH-mg/g)、エポキシ当量22000 g/e qの高酸価エポキシアクリレート(x-2)を得た。

【0082】合成例、比較合成例により得られた樹脂の特数値を表1に示す。なお、表1中の略語は以下の意味を表す。

TYPE: 使用エポキシ樹脂の種類(C; クレゾールノボラック型、P; フェノールノボラック型)

MW: 使用エポキシ樹脂の分子量

ACID: エポキシと反応する不飽和カルボン酸の種類酸(AA; アクリル酸、MA; 無水メタクリル酸)

【0083】PENDANT: エポキシアクリレートの水酸基にペンダントした化合物

THPA; テトラヒドロ無水フタル酸

Cl: 合成例5でのイソシアネート基とアクリレート基を有する化合物

AN: 酸価(固形分換算 KOH-mg/g)

NV: 不揮発分(%)

【0084】KIND: 合成例で合成された化合物の本発明での分類

HIGH: 高酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート

LOW: 低酸価酸ペンダント型エポキシアクリレート

EPOAC: エポキシアクリレート

MID: 比較例用エポキシアクリレート

【0085】COOH/OH: カルボン酸(ペンダント酸)とエポキシアクリレートの水酸基のモル比

分子量: 使用原料エポキシ樹脂の数平均分子量

酸価: KOH-mg/g(固形分換算)

不揮発分: %

COOH/OH: 多塩基酸無水物と水酸基(エポキシアクリレート)のモル比

【0086】

【表1】 合成例、比較合成例での樹脂の特数値

樹脂	TYPE	MW	ACID	PENDANT	AN	NV	KIND	COOH/OH
a-1	C	1650	AA	THPA	127.7	65	HIGH	1.0
a-2	C	900	AA	HPHA	118.5	65	HIGH	1.0

a-3	P	1100	AA	THPA	126.5	65	HIGH	0.9
a-4	C	1650	AA	THPA/C1	98.5	65	HIGH	0.7
a-5	C	1650	AA/MA	THPA	116.8	65	HIGH	0.9
a-6	C	1650	AA/MA	THPA/C1	101.4	65	HIGH	0.8
b-1	C	1650	AA	-	0.8	65	EPOAC	0
b-2	C	1650	AA	THPA	35.2	65	LOW	0.2
b-3	P	1120	AA	-	0.3	65	EPOAC	0
b-4	C	1200	AA/MA	-	7.8	65	EPOAC	0
b-5	C	1650	AA	THPA/C1	14.0	65	LOW	0.1
b-6	C	1200	AA/MA	THPA	35.5	65	LOW	0.2
b-7	C	1200	AA/MA	THPA/C1	28.0	65	LOW	0.2
x-1	C	1650	AA	THPA	84.6	65	MID	0.55
x-2	P	650	AA	THPA	83.1	65	MID	0.5

【0087】(実施例1～10) 合成例で得られた樹脂成分の高酸価と低酸価エポキシアクリレートの表2の配合により実施例1～10を調整した。

【0088】
【表2】 配合表

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a-1	65			65				65		
a-2		65								
a-3			65							
a-4					70					
a-5						70			65	
a-6							70			70
b-1	35									
b-2		35	35							
b-3				35						30
b-4					30				35	
b-5						30				
b-6							30			
b-7								35		
AN	83.0	89.4	94.5	83.0	71.3	86.0	81.4	92.8	78.7	71.0

【0089】(応用例1) (樹脂の感度測定)
実施例1～9及び比較例1、2について下記配合によりクリア塗料を作成し、ついで銅板上に乾燥膜厚30 μ になるよう塗装した。その後、この塗装物を90℃にて30分溶剤乾燥を行った。得られた塗膜上に富士ステップガイドP(富士写真フィルム社製)を乗せ、高圧水銀ランプを用い120mJ/cm²、200mJ/cm²の紫外線を照射し後、1%炭酸ソーダ水溶液に180秒浸漬

し、紫外線露光により現像できなかった最大の段数にて評価を行なった。評価結果を表3と表4に示す。

【0090】(塗料配合)
実施例及び比較例の樹脂組成物：100部
イルガキュア907： 3部

【0091】
【表3】 実施例のクリア感度

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
照射量 (mj/cm ²)										
120	6	6	6	7	8	9	9	9	9	9
200	10	10	10	11	12	12	11	11	11	12

【0092】

【表4】 比較例のクリア感度

比較例	1	2
照射量 (mj/cm ²)		
120	4	5
200	7	8

能評価)

実施例1～10及び比較例1, 2で得られた樹脂を用いて、下記のごとき各成分を配合せしめ、

【0093】(応用例2)(レジストインキとしての性

樹脂成分(実施例1～10又は比較例1, 2)	50.0部
エチルカルビトールアセテート	5.0部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	4.0部
イルガキュア907(チバ・ガイギー社製 光重合開始剤)	2.5部
ジシアンジアミド	1.0部
トリグリシジルイソシアヌレート	14.0部
硫酸バリウム	23.0部
フタロシアニングリーン	0.5部

計

100.0部

【0094】ロールミルにより混練してインキを調製した。次いで、このインキを銅箔35 μ mのガラスエポキシ基材の銅張積層板の全面に150メッシュのスクリーンを用いて塗布し、テストピースを作成した。ついで、作成されたテストピースを用いてレジストインキの感度、溶剤乾燥時の安定性、及び耐金メッキ性等物性試験について評価を行った。評価結果について表に示す。

【0095】(レジストインキの感度測定)実施例1～10及び比較例1, 2を用いて作成されたテストピースを80℃の乾燥器中に30分放置して溶剤を揮散させ、塗膜上にステップタブレットNo. 2(コダック株式会社製)をのせ、高圧水銀ランプを用い300mJ/cm²、500mJ/cm²の紫外線を照射した後、1%炭酸ソーダ水溶液に180秒浸漬し、ステップタブレット法で評価を行なった。

【0096】得られた試験結果を表5に示す。表中の数字はステップタブレットの段数を示し、数字が大きいほど

と硬化性(感度)が優れていることを示す。300mJ/cm²の照射条件では6段以上、500mJ/cm²の条件では9段以上を合格とした。

【0097】(溶剤乾燥時の安定性試験)実施例1～10、及び比較例1, 2で得られたテストピースを90℃の乾燥器中に20分～80分放置して溶剤を揮散させ、1%炭酸ソーダ水溶液に180秒浸漬して現像し、溶剤乾燥時の安定性を目視にて判定した。得られた試験結果を表6に示す。なお性能評価は下記の基準で行ない、50分以上安定なものを合格とした。

【0098】◎: 積層板上に塗膜が全く残っていない。

○: 積層板上に塗膜がほとんど残っていない。

△: 積層板上に塗膜が若干残る。

×: 積層板上に塗膜が残る。

【0099】(付着性)実施例1～10、比較実施例1, 2で得られたテストピースを80℃の乾燥器中に30分放置して溶剤を揮散させ、高圧水銀ランプを用い5

00mJ/cm²の紫外線を照射し後、150℃の乾燥器中に30分放置し後硬化させた。ついで硬化サンプルを1×1mmの基盤目を100個刻み、セロテープで剥離試験を行った。付着性は、100個の刻みに対して、残存するすめ数にて評価を行った。評価結果を表7に示す。

【0100】(耐金メッキ性) 実施例1～10、比較実施例1、2で得られたテストピースを80℃の乾燥器中に30分放置して溶剤を揮散させ、高圧水銀ランプを用い500mJ/cm²の紫外線を照射し後、150℃の乾燥器中に30分放置し後硬化させ、脱脂、活性化などの前処理を行なった後、無電解ニッケルメッキ液に90℃で30分浸漬し水洗、希塩酸で洗浄して活性化後、無電解金メッキ液に90℃で30分浸漬して金メッキを行なった。

【0101】この金メッキ処理後の塗膜をセロハンテープで剥離試験を行ない、塗膜の剥がれの程度を黙視によ

り判定した。得られた評価試験の結果を表7に示す。なお、性能評価は、下記のような要領で行なった。

○：全く剥がれが認められない。

×：わずかに剥がれが認められる。

【0102】(耐ハンダ性) 実施例1～10、比較例1、2で得られたテストピースを80℃の乾燥器中に30分放置して溶剤を揮散させ、高圧水銀ランプを用い500mJ/cm²の紫外線を照射し後、150℃の乾燥器中に30分放置し後硬化させた。硬化サンプルについて、260℃の溶融ハンダに2分間浸漬した後の、塗膜状態について判定を行った。評価は下記の要領で行った。評価結果を表7に示す。

【0103】○：塗膜の外観異常無し

△：わずかにふくれ、白化、剥離等欠陥が観察される。

×：ふくれ、白化、剥離等欠陥が観察される。

【0104】

【表5】 インキ感度

	300mj/cm ²	500mj/cm ²
実施例1	7	9
実施例2	7	9
実施例3	8	9
実施例4	8	10
実施例5	8	10
実施例6	8	10
実施例7	7	9
実施例8	8	10
実施例9	8	10
実施例10	8	10
比較例1	4	6
比較例2	4	7

【0105】

【表6】 溶剤乾燥時の安定性

樹脂組成物	35分	40分	45分	50分	55分	60分	65分
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
実施例5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
比較例1	◎	◎	○	○	×	×	×
比較例2	◎	◎	○	○	×	×	×

【0106】

【表7】 物性評価結果

樹脂組成物	付着性	耐ハンダ性	耐金メッキ性
実施例 1	100/100	○	○
実施例 2	100/100	○	○
実施例 3	100/100	○	○
実施例 4	100/100	○	○
実施例 5	100/100	○	○
実施例 6	100/100	○	○
実施例 7	100/100	○	○
実施例 8	100/100	○	○
実施例 9	100/100	○	○
実施例 10	100/100	○	○
比較例 1	100/100	△	×
比較例 2	100/100	△	×

【0107】

【発明の効果】本発明の組成物は、特に従来から用いている酸ペンダント型エポキシアクリレートに比較して樹脂単独でも、またインキでの配合においても、従来品である比較例に比べて高感度である。更に安定性試験においても長い可使時間を有しており、物性面でも金メッキ性に優れる組成物であり、希アルカリ水溶液によって現

像可能な光重合性樹脂組成物を提供することができ、ソルダーレジスト、エッチングレジスト等の各種のレジストインキ、その他インキ、コーティング剤、カラーフィルター層や電子デバイスの保護膜、配線基板の絶縁層等に有用なエネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することができる。